

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. September 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/080649 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: D01F 2/24, 2/00, C08B 15/06

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;
Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001642

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Februar 2005 (17.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 007 616 .2
17. Februar 2004 (17.02.2004) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT
ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686
München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): FINK, Hans-Peter [DE/DE]; Kiefernweg 7, 14513 Teltow (DE). WEIGEL,
Peter [DE/DE]; Seelenbinderstrasse 3b, 14532 Kleinmachnow (DE). RIHM, Rainer [DE/DE]; Sybelstrasse 67, 10629 Berlin (DE).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FIBRES AND OTHER MOULDED BODIES FROM CELLULOSE CARBAMATE AND/OR REGENERATED CELLULOSE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FASERN UND ANDEREN FORMKÖRPERN AUS CELLULOSECARBAMAT UND/ODER REGENERIERTER CELLULOSE

(57) Abstract: The invention relates to high-strength fibres and other moulded bodies consisting of cellulose carbamate or cellulose and obtained by the regeneration of cellulose carbamate, and to the production thereof by extrusion of a solution of cellulose carbamate in N-methylmorpholine-N-oxide (NMMNO).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft hochfeste Fasern und andere Formkörper aus Cellulosecarbamat bzw. Cellulose, die durch Regenerierung von Cellulosecarbamat erhalten wird, sowie ihre Herstellung durch Extrusion einer Lösung von Cellulosecarbamat in N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO).

WO 2005/080649 A1

Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen
Formkörpern aus Cellulosecarbamid und/oder regene-
rierter Cellulose

5 Die Erfindung betrifft hochfeste Fasern und andere
Formkörper aus Cellulosecarbamid bzw. Cellulose, die
durch Regenerierung von Cellulosecarbamid erhalten
wird, sowie ihre Herstellung durch Extrusion einer
Lösung von Cellulosecarbamid in N-Methylmorpholin-N-
10 Oxid (NMMNO).

Cellulosefasern und -formkörper werden vorwiegend
nach dem bekannten Viskoseverfahren hergestellt. We-
gen der mit diesem Verfahren verbundenen hohen Um-
15 weltbelastung und der erheblichen Investitionskosten
werden jedoch schon seit etlichen Jahren weltweit er-
hebliche Anstrengungen unternommen, das Viskosever-
fahren durch alternative Verfahren zu ersetzen.

20 Eine bekannte Möglichkeit zur Herstellung von Form-

5 körpern aus Regeneratcellulose besteht im Ausfällen einer Lösung von Cellulosecarbamid (EP-A 57 105, EP-A 178 292), das durch Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff bei thermischer Spaltung des Harnstoffs in Iso-

10 cyansäure gebildet wird. Cellulosecarbamid ist in kalter verdünnter Natronlauge löslich und kann in erwärmer Natronlauge wieder zu Cellulose regeneriert werden.

15 Ein anderes Verfahren, nach dem u.a. die bekannte „Lyocell“-Faser hergestellt wird, besteht im Ausfällen einer Lösung von Cellulose in einem System aus N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO) und Wasser (US 3,767,756, DE 28 30 685), wobei die Lösung über einen Luftspalt in ein wässriges Fällbad extrudiert wird.

20 Das Verfahren hat jedoch gegenüber dem Viskoseverfahren den Nachteil einer relativ geringen Variabilität der Produkteigenschaften. Während mit dem Viskoseverfahren Festigkeiten der Fasern von 15 bis 60 cN/tex erreichbar sind, liegen beim NMMNO-Verfahren die Festigkeiten in einem relativ engen Bereich zwischen 30 bis 45 cN/tex. Damit ist der Einsatzbereich derartiger Fasern stark eingeschränkt, weil für den textilen Bereich Fasern mit niedrigerer Festigkeit, die auch eine niedrigere Neigung zur Fibrillierung aufweisen, bevorzugt werden, und für technische Anwendungen häufig höhere Festigkeiten erwünscht sind (z.B. für Reifencord).

25 30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein vom Viskoseverfahren unabhängiges Verfahren zur Herstellung hochfester Cellulosefasern und -formkörper bereitzustellen. Eine weitere verfahrensseitige Aufgabe besteht darin, dass das vorzuschlagende Verfahren den Ansprüchen hinsichtlich geringer Investitions- und Produktionskosten und geringer Umweltbelas-

tung genügt.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie die Fasern oder andere Formkörper mit den Merkmalen des Anspruchs 11 gelöst.
5 Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen Formkörpern bereitgestellt,
10 bei dem eine lyotrope Lösung von Cellulosecarbamat in N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO) mittels Extrusion aus mindestens einer Düse über einen Luftspalt in ein Fällbad verformt wird.

15 Überraschenderweise zeigt es sich nämlich, dass auch Cellulosecarbamat in NMMNO löslich ist und die Lösung zu Fasern versponnen bzw. zu anderen Formkörpern verformt werden kann. Gegenüber dem herkömmlichen NMMNO-Verfahren zeigen sich dabei zwei vorteilhafte Unterschiede:
20

1. Die Viskosität der herkömmlichen Lösungen steigt mit zunehmendem Gehalt an Cellulose bzw. Cellulosecarbamat stark an. Eine zu hohe Viskosität beeinträchtigt jedoch die Spinnfähigkeit der Lösung. Die Grenze der Spinnfähigkeit liegt daher bei der herkömmlichen Celluloselösung bei einem Gehalt von maximal 15%. Dagegen liegt diese Grenze bei Cellulosecarbamat in NMMNO bei etwa 30%.
25 Lösungen mit einem Gehalt an Cellulosecarbamat von 25% sind noch problemlos verspinnbar. Die höhere Konzentration der Lösung bedingt einen geringeren Einsatz an Lösungsmittel und damit einen geringeren Aufwand bei der Aufarbeitung des Fällbades zur Rückgewinnung des NMMNO und führt so zu
30
- 35

einer deutlichen Kostensenkung.

2. Lösungen mit einem Cellulosecarbamatgehalt von über 20% zeigen überraschend ein lyotropes Verhalten, d.h. das Cellulosecarbamat liegt in einem flüssigkristallinen Zustand vor, wie aus polarisationsmikroskopischen Aufnahmen ersichtlich ist. Daraus ergibt sich die äußerst vorteilhafte Anwendung, dass die Moleküle beim Verspinnen infolge der Scherung im Düsenkanal nahezu perfekt in Faserrichtung ausgerichtet werden, die Fasern somit eine außerordentlich hohe Orientierung und damit eine sehr hohe Festigkeit besitzen.
- Variationen des Orientierungsgrades sind durch Veränderung des L/D-Verhältnisses (Verhältnis Länge/Durchmesser des Düsenkanals) und des Abzugsverhältnisses (Verhältnis Abzugsgeschwindigkeit/Düsenaustrittsgeschwindigkeit) erreichbar. Vorzugsweise werden L/D-Verhältnisse von 1 bis 20 und Abzugsverhältnisse von vorzugsweise 5 bis 200 verwendet. Die Breite des Luftspaltes zwischen Düse und Fällbad beträgt vorzugsweise 5 bis 250 mm, besonders bevorzugt 10 bis 150 mm.
- Vorzugsweise wird die lyotrope Lösung durch Quellen des Cellulosecarbamats in einer 50%igen Lösung von NMMNO in Wasser und anschließendem Entzug des Wassers bis auf ein Verhältnis von NMMNO zu Wasser zwischen 80:20 und 90:10, besonders bevorzugt 87:13, hergestellt. Das Verspinnen erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 110° C, besonders bevorzugt im Bereich von 85 bis 95° C.
- Das Fällbad besteht vorzugsweise aus einer Lösung von NMMNO in Wasser mit einem NMMNO-Anteil von 0,5 bis 25

Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Fällbadlösung.

5 In einer weiteren erfindungsgemäßen Variante des Verfahrens wird das Cellulosecarbamat in einem Regenerierungsbad zu Cellulose regeneriert.

10 Besonders bevorzugt wird das Cellulosecarbamat in einem Regenerierungsbad aus 0,3 bis 1 Gew.-% Natronhydroxid in Wasser bei einer Temperatur von 60 bis 95° C zu Cellulose regeneriert.

15 Erfindungsgemäß werden ebenso Fasern und andere Formkörper aus Cellulosecarbamat und/oder regenerierter Cellulose bereitgestellt, die eine Festigkeit von mindestens 60 cN/tex aufweisen. Vorzugsweise sind die Fasern und andere Formkörper nach dem zuvor beschriebenen Verfahren herstellbar.

20 Anhand der nachfolgenden Figur und Beispiele soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf diese speziellen Ausführungsformen einschränken zu wollen.

25 Fig. 1 zeigt eine schematische Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrensablaufs.

30 Der prinzipielle Ablauf des Verfahrens ist in Figur 1 dargestellt. Hierbei wird die Spinnlösung 1 über eine Spinnpumpe 2 mittels eines Düsenbalkens 3, der eine Vielzahl von Düsen enthält, in ein Fällbad 4 extrudiert. Das Spinnen erfolgt dabei senkrecht von oben nach unten über den Luftspalt in das Fällbad. Über Umlenkrollen 5 werden die Fasern in waagrechter Richtung abgezogen.
35

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel nach dem Stand der Technik)

Eine Spinnlösung von 9,5% Cellulose in NMMO-Monohydrat mit 0,5 Masser-% Propylgallat als Stabilisierungsmittel wurde auf einer Laborspinnanlage mit einer 40-Lochdüse bei einer Temperatur von 90° C versponnen, wobei als Spinnbad (Fällbad) eine 10%-ige Lösung von NMNO in Wasser verwendet wurde. Die Filamentgarne hatten eine Festigkeit von 35 cN/tex und eine Dehnung von 9% bei einem Titer von 8.0 tex.

Beispiel 2

250 g Cellulosecarbamat (3% Stickstoffgehalt, Cuoxam-DP 300) wurden in einem Kneter mit 1305 g einer 50 %-igen wässrigen NMNO-Lösung versetzt, diese Lösung durch Abzug des überschüssigen Wassers unter einem Vakuum von 80 mbar bis zum NNMO-Monohydrat aufkonzentriert und dabei das Cellulosecarbamat aufgelöst. Die Spinnlösung hatte einen Cellulosegehalt von 25 Masse-%. Diese Spinnlösung wurde auf einer Laborspinnanlage mit einer 40-Lochdüse bei einer Temperatur von 100° C versponnen, wobei als Spinnbad (Fällbad) eine 10 %-ige Lösung von NMNO in Wasser verwendet wurde. Die Filamentgarne hatten eine Festigkeit von 65 cN/tex und eine Dehnung von 6 % bei einem Titer von 8.1 tex.

Beispiel 3

250 g Cellulosecarbamat (3 % Stickstoffgehalt, Cuoxam-DP 300) wurden in einem Kneter mit 1305 g einer 50 %-igen wässrigen NMNO-Lösung versetzt, diese Lösung durch Abzug des überschüssigen Wassers unter einem Vakuum von 80 mbar bis zum NNMO-Monohydrat auf-

konzentriert und dabei das Cellulosecarbamid aufgelöst. Die Spinnlösung hatte einen Cellulosegehalt von 25 Masse-%. Diese Spinnlösung wurde auf einer Laborspinnanlage mit einer 40-Lochdüse bei einer Temperatur von 100° C versponnen, wobei als Spinnbad (Fällbad) eine 10 %-ige Lösung von NMMO in Wasser verwendet wurde. Die initialfeuchten Fäden wurden einer Nachbehandlung in 0,5 %-iger NaOH-Lösung unterzogen. Die Filamentgarne hatten eine Festigkeit von 69 cN/tex und eine Dehnung von 4,5 % bei einem Titer von 7,6 tex.

5

10

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Fasern und anderen Formkörpern, bei dem eine lyotrope Lösung von Cellulosecarbamid in N-Methylmorpholin-N-Oxid (NMMNO) mittels Extrusion aus mindestens einer Düse über einen Luftspalt in ein Fällbad verformt wird.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1,

15

dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Düsen von 1 bis 20 beträgt.

20

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, dass das Abzugsverhältnis im Bereich von 5 bis 200 liegt.

25

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Breite des Luftspaltes zwischen Düse und Fällbad 5 bis 150 mm, insbesondere 10 bis 50 mm beträgt.

30

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass der Cellulosecarbamat-Anteil der lyotropen Lösung mindestens 20 Gew.-%, insbesondere 22 bis 27 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, beträgt.

5

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die lyotrope Lösung durch Quellen des Cellulosecarbamats in einer 40 bis 70 %igen, insbesondere 50 %igen Lösung von NMMNO in Wasser und anschließendem Entzug des Wassers bis auf ein Verhältnis von NMMNO zu Wasser zwischen 80:20 und 90:10 hergestellt wird.

15

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass das Fällbad aus einer Lösung von NMMNO in Wasser mit einem NMMNO-Anteil von 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, besteht.

25

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Extrusion bei einer Temperatur zwischen 80 bis 110 °C, insbesondere 85 bis 95 °C erfolgt.

30

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass das Cellulosecarbamat in einem Regenerationsbad zu Cellulose regeneriert wird.

5 10. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch,

dadurch gekennzeichnet, dass das Regenerierungsbad aus 0,3 bis 1 Gew.-% Natriumhydroxid in Wasser und die Regenerierung bei einer Temperatur von 60 bis 95 °C durchgeführt wird.

10

11. Fasern oder andere Formkörper aus Cellulosecarbamat und/oder regenerierter Cellulose

15

dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern oder andere Formkörper eine Festigkeit von mindestens 60 cN/tex aufweisen.

12. Fasern oder andere Formkörper nach Anspruch 12,

20

dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern oder andere Formkörper nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 herstellbar ist.

1/1

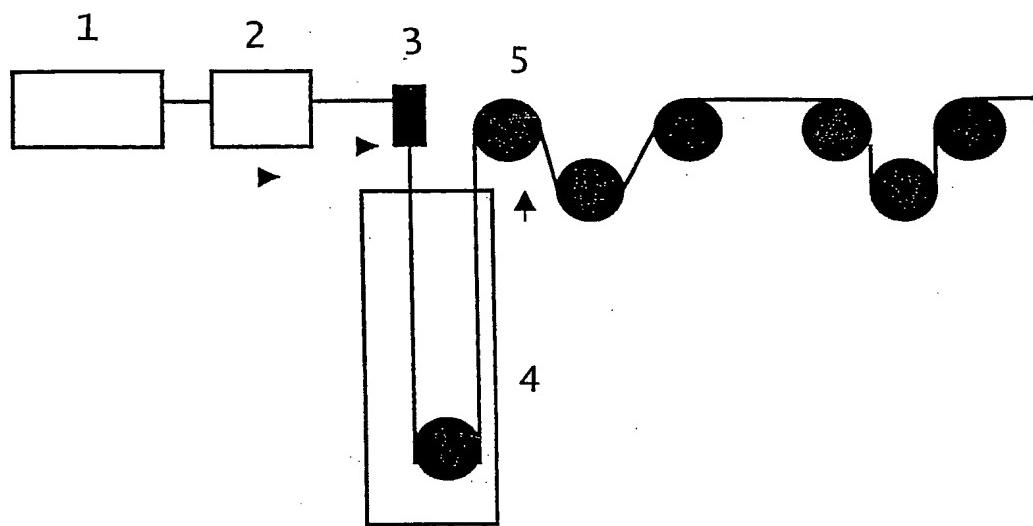


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2005/001642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D01F2/24 D01F2/00 C08B15/06
--

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D01F C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 839 113 A (VILLAINNE ET AL) 13 June 1989 (1989-06-13) the whole document	1-10,12
X	column 5, line 6; example III; table 18 -----	11
A	US 2002/153076 A1 (MERALDI JEAN-PAUL ET AL) 24 October 2002 (2002-10-24) the whole document	1-10,12
X	paragraphs '0121!', '0186!; claim 16 -----	11
A	DE 102 23 174 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V) 11 December 2003 (2003-12-11) the whole document	1-12
A	US 5 938 971 A (HUSTON ET AL) 17 August 1999 (1999-08-17) the whole document	1-12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

9 June 2005

15/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lux, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP2005/001642	
---	--

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4839113	A 13-06-1989		AT 32906 T AU 580060 B2 AU 4236685 A BR 8506701 A CA 1274952 A1 WO 8505115 A1 CN 85108974 A ,B DE 3561821 D1 DK 609285 A EP 0179822 A1 FI 855055 A ,B, FI 91089 B FI 93557 B IN 165270 A1 IN 168370 A1 JP 5017255 B JP 61501995 T KR 9201589 B1 NO 855271 A ,B, NO 950109 A	15-03-1988 22-12-1988 28-11-1985 15-04-1986 09-10-1990 21-11-1985 06-05-1987 14-04-1988 30-12-1985 07-05-1986 18-12-1985 31-01-1994 13-01-1995 09-09-1989 23-03-1991 08-03-1993 11-09-1986 20-02-1992 23-12-1985 23-12-1985
US 2002153076	A1 24-10-2002		AT 231934 T AU 4782097 A BR 9711933 A CA 2268792 A1 DE 69718807 D1 DE 69718807 T2 EP 0932709 A1 JP 2001505623 T US 2002040747 A1 CN 1240488 A ,C WO 9817847 A1 ES 2188910 T3 RU 2183229 C2	15-02-2003 15-05-1998 24-08-1999 30-04-1998 06-03-2003 13-11-2003 04-08-1999 24-04-2001 11-04-2002 05-01-2000 30-04-1998 01-07-2003 10-06-2002
DE 10223174	A1 11-12-2003		AU 2003227743 A1 CA 2487248 A1 WO 03099871 A1 EP 1509548 A1	12-12-2003 04-12-2003 04-12-2003 02-03-2005
US 5938971	A 17-08-1999		FR 2724662 A1 AU 3378595 A DE 69516157 D1 DE 69516157 T2 EP 0782603 A1 JP 10505873 T WO 9609356 A1 CN 1422997 A ,C CN 1164866 A ,C	22-03-1996 09-04-1996 11-05-2000 14-09-2000 09-07-1997 09-06-1998 28-03-1996 11-06-2003 12-11-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/001642

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D01F2/24 D01F2/00 C08B15/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 D01F C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 839 113 A (VILLAINNE ET AL) 13. Juni 1989 (1989-06-13) das ganze Dokument	1-10,12
X	Spalte 5, Zeile 6; Beispiel III; Tabelle 18 -----	11
A	US 2002/153076 A1 (MERALDI JEAN-PAUL ET AL) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) das ganze Dokument	1-10,12
X	Absätze '0121!, '0186!; Anspruch 16 -----	11
A	DE 102 23 174 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V) 11. Dezember 2003 (2003-12-11) das ganze Dokument	1-12
A	US 5 938 971 A (HUSTON ET AL) 17. August 1999 (1999-08-17) das ganze Dokument	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

9. Juni 2005

15/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lux, R

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001642

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4839113	A	13-06-1989	AT 32906 T AU 580060 B2 AU 4236685 A BR 8506701 A CA 1274952 A1 WO 8505115 A1 CN 85108974 A ,B DE 3561821 D1 DK 609285 A EP 0179822 A1 FI 855055 A ,B, FI 91089 B FI 93557 B IN 165270 A1 IN 168370 A1 JP 5017255 B JP 61501995 T KR 9201589 B1 NO 855271 A ,B, NO 950109 A	15-03-1988 22-12-1988 28-11-1985 15-04-1986 09-10-1990 21-11-1985 06-05-1987 14-04-1988 30-12-1985 07-05-1986 18-12-1985 31-01-1994 13-01-1995 09-09-1989 23-03-1991 08-03-1993 11-09-1986 20-02-1992 23-12-1985 23-12-1985
US 2002153076	A1	24-10-2002	AT 231934 T AU 4782097 A BR 9711933 A CA 2268792 A1 DE 69718807 D1 DE 69718807 T2 EP 0932709 A1 JP 2001505623 T US 2002040747 A1 CN 1240488 A ,C WO 9817847 A1 ES 2188910 T3 RU 2183229 C2	15-02-2003 15-05-1998 24-08-1999 30-04-1998 06-03-2003 13-11-2003 04-08-1999 24-04-2001 11-04-2002 05-01-2000 30-04-1998 01-07-2003 10-06-2002
DE 10223174	A1	11-12-2003	AU 2003227743 A1 CA 2487248 A1 WO 03099871 A1 EP 1509548 A1	12-12-2003 04-12-2003 04-12-2003 02-03-2005
US 5938971	A	17-08-1999	FR 2724662 A1 AU 3378595 A DE 69516157 D1 DE 69516157 T2 EP 0782603 A1 JP 10505873 T WO 9609356 A1 CN 1422997 A ,C CN 1164866 A ,C	22-03-1996 09-04-1996 11-05-2000 14-09-2000 09-07-1997 09-06-1998 28-03-1996 11-06-2003 12-11-1997